BEST AVAILABLE COPY

① 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭59-124891

(5)Int. Cl.³ B 41 M 5/26 G 11 B 7/24 識別記号

庁内整理番号 6906-2H 7247-5D ❸公開 昭和59年(1984)7月19日

発明の数 3 審査請求 未請求

(全 25 頁)

60光記録媒体

②特

頭 昭57—232197

②出

頭 昭57(1982)12月31日

⑩発 明 者 南波憲良

東京都中央区日本橋一丁目13番 1号東京電気化学工業株式会社

内

⑩発 明 者 浅見茂

東京都中央区日本橋一丁目13番 1号東京電気化学工業株式会社 内 @発 明 者 黒岩顕彦

東京都中央区日本橋一丁目13番 1号東京電気化学工業株式会社

内

⑩発 明 者 中川士郎

東京都中央区日本橋一丁目13番 1号東京電気化学工業株式会社

内

⑪出 願 人 ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番

1号

個代 理 人 弁理士 石井陽一

明細苷の浄密(内容に変更なし)

明 細 曹

1. 発明の名称

光記疑媒体

2. 特許請求の範囲

1. 色素または色素組成物からなる記録器

を、35℃での酸素透過量が5×10⁻¹² cc ・cm/cm・sec。cm H g 以下の場所製 の基体上に設然してなることを特徴とする光記 は媒体。

2. 色素または色素組成物中に含まれる色素 がカルボシアニン色素である特許請求の範囲第 1項に記載の光記録媒体。

3. 記録層が色染組成物からなり、色素組成物が、色素と自己酸化性または熱可塑性の樹脂とを含む特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光記録媒体。

4. 記録形が色素組成物からなり、色素組成

物が、色素とクエンチャーとを含む特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の光 記録媒体。

5. クエンチャーが一重項酸素クエンチャーである特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の光記録媒体。

6. 一重項酸素クエンチャーが避移企配キレート化合物である特許請求の範囲第5項に記載の光記録媒体。

. 8 . 被類体が、35℃での酸素透過量

5×10⁻¹² cc・c四/c㎡・sec・c四 Hg以下の被瑕部材からなる特許請求の範囲第 7項に記載の光記録媒体。

9: 被殺体が、色楽または色楽組成物からな る第2の記録暦を、35℃での酸素透過量

10. 悲体が思き込み光および読み出し光に 対し実質的に透明である特許請求の範囲第8項 に記載の光記録媒体。

18. 盗体が35℃での酸聚透過量

5 × 1 0 ⁻¹² c c ・ c m / c m ・ s e c ・ c m H g 以下の遊部材からなる特許請求の範囲第 1 7 切に記載の光記録媒体。

19. 盗体が、色素または色素組成物からなる 第2の記録器を35℃での酸素透過量

5 × 1 0 ⁻¹² c c · c m / c m · s e c · c m H g 以下の 胡 h 製 の 第 2 の 基 体 上 に 設 層 し て な 12 色素または色素組成物中に含まれる色素がカルボシアニン色素である特許額次の範囲第7項ないし第11項のいずれかに記載の光記録級体。

13. 記録層が色楽組成物からなり、色影組成物が、色楽と自己酸化性または熱可塑性の樹脂とを含む特許請求の範囲第7項ないし第12項のいずれかに記載の光記録媒体。

14. 記録層が色素組成物からなり、色素組成物が、色素とクエンチャーとを含む特許請求の範囲第7項ないし第13項のいずれかに記版の光記録媒体。

15. クエンチャーが一重項酸素クエンチャーである特許請求の範囲第7項ないし第14項のいずれかに記載の光記録媒体。

16. 一重項酸素クエンチャーが避移金属キレート化合物である特許請求の範囲第15項に記載の光記録媒体。

17. 色楽または色楽組成物からなる記録層

る 第 2 の 記録 部 分 と 、 こ の 第 2 の 記録 部 分 を 記録 部 分 に 退結 す る た め の 選結 部 分 と か ら な る 特許 請 水 の 範囲 第 1 7 項 に 記 鉱 の 光 記 録 媒 体 。

20 基体および第2の基体が、増き込み光および読み出し光に対し実質的に透明である特許請求の範囲第19項に記載の光記鍵媒体。

21. 色素または色素組成物中に含まれる色 張がカルボシアニン色素である特許請求の範囲 第17項ないし第20項のいずれかに記載の光 記録媒体。

2 2 ・ 記録層が色楽組成物からなり、色光組成物が、色楽と自己酸化性または然可塑性の樹脂とを含む特許請求の範囲第17項ないし第2 1項のいずれかに記載の光記録媒体。

23. 記録層が色楽組成物からなり、色楽組成物が、色楽とクエンチャーとを含む特許請求の範囲第17項ないし第22項のいずれかに記載の光記録媒体。

24. クエンチャーが一重項酸 数 クエンチャーである特計 請求の範囲第17項ない し第23

項のいずれかに記載の光記録媒体.

25. 一重項酸素クエンチャーが超移金属キレート化合物である特許額状の範囲第24項に記載の光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

I 発明の背景

技術分野

本発明は、光記録媒体、特にヒートモードの 光記録媒体に関する。

先行技術

光記録媒体は、媒体と谐き込みないし読み出しへっドが非接触であるので、記録媒体が深起 劣化しないという特徴をもち、このため、種々 の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、暗蛮による神 像処理が不嬰である等の点で、ヒートモード光 記録媒体の明発が活発になっている。

このヒートモードの光記録媒体は、記録光を 然として利用する光記録媒体であり、その1例 として、レーザー等の記録光で媒体の一部を融 解、除去等して、ピットと称される小穴を形成 して出き込みを行い、このピットにより情報を 記録し、このピットを読み出し光で検出して読 み出しを行うものがある。

そして、このようなピット形成型の媒体の1 例として、店体上に、光吸収し業からなる記録 俗を設局して、色素を触解してシットを形成するものや、ニトロセルロース等の自己酸化性化 合物と光吸収色素とを含む記録器を設局し、ニトロセルロース等を分解させていたを形成するものや、熱可塑性樹脂および色素を放射してなる。

このような記録形中に、特に半導体レーザー等の長波長光川の色楽、例えばカルボシアニン色素等を用いるときには、室内光中の特に赤色~近赤外光によって、色素が劣化して、書き込

み感度および疑み出し信号のS/N比ないしC
/N比が低下(保存劣化)したり、読み出し光のくりかえし照射によって、むき込み後の読み出し信号のS/N比等が劣化(再生劣化)したりする不都合がある。

11 発明の目的

本発明は、このような実状に鑑みなされたものであって、その主たる目的は、室内光等のドでの保存劣化と再生劣化の少ない光記録媒体を提供することにある。

本発明者らは、このような目的につき検討を行った結果、上記のような保存労化と再生労化は、赤色~近赤外光等によって色炭が励起されたとき、エネルギー移動によって一匹明酸素が生じ、この一正明酸素が色素を酸化劣化させることによるものであるとの知見を得、このような知見から、本発明を完成するに至った。

すなわち第1の発明は、

也求または也染和成物からなる記録層を、35℃での酸素透過量が 5×10⁻¹² cc・cm/cm・sec・cmHg以下の樹脂製の基体上に設置してなることを特徴とする光記録

また第2の発明は、

そして第3の発明は、

色素または色素組織物からなる記録器を、

표 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の光記録媒体の記録層中には、色業が含有される。

用いる色素には、特に制限はなく、カルボ シアニン系、フタロシアニン系、ナフクロシ アニン系、コリンないしコロール系、アント ラキノン糸、アゾ系、トリフエニルメタン系、 ピリリウムないしチアピリリウム塩系等の色 素はいずれも使用可能である。

ただ、このような中で、本発明による効果 が大きいのは、カルボンアニン色素である。

カルポシアニン色素の中では下記式[I]で示されるものが好ましい。

式[1]

 $\phi - L = \Psi \qquad (X^-)_{m}$

 酸 米 透 過 益 が 5 × 1 0 ⁻¹² c c · c m / c m ·

 s e c · c m H g 以 下 の 樹 胎 製 の 基 体 上 に 設 が

 し て な る 記 録 部 分 を 有 し . こ の 記 録 部 分 に 記 録

 搭 を 被 包 す る よ う に . 3 5 ℃ で の 酸 洗 透 過 量

 5 × 1 0 ⁻¹² c c · c m / c m · s e c · c m

 H g 以 下 の 益 体 を 逃 結 し . 盗 体 内 部 の 空 隙 の 酸

 乗 分 圧 を 1 0 0 m m H g 以 下 と し た こ と を 特 敬

 と す る 光 記 録 媒 体 で あ る 。

上記式(I)において、 Vおよびのは、芳香族環、例えばベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環等が紹合してもよいインドール環、チアゾール環、オキサゾール環、セレナゾール環、イミダゾール環、ビリジン環等をあらわす。

これらのおよびがは、同一でも異なつていてもよいが、通常は同一のものであり、これらの環には、種々の散換基が結合していてもよい。 なお、のは、環中の趨然原子が十脂荷をもち、がは、環中の盤然原子が中性のものである。

これらのおよびがの骨格場としては、下記の式 (の1)~(のXV)で示されるものであることが好ましい。

なお、下記においては、構造はのの形で示される。

$$\begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} \emptyset \ 1 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{c} R_2 \\ \vdots \\ R_1 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{c} R_4 \end{array} \right)_q \end{array}$$

$$(\phi \text{ N.})$$

$$(R_4)_q$$

$$(R_{\bullet})_{q}$$

$$R_{\bullet}$$

$$R_{\bullet}$$

このような各種環において、環中の選案原子(イミダゾール環では2個の選案原子)に 結合する悪 R₁ (R₁ , R₁)は、置換または 非遺換のアルキル基またはアリール基である。

なお、後述のmが 0 である場合、の中の登 紧原子に結合する基 R₁ は、 置 換 ア ル キルま たは ア リ ー ル 基 で あ り 、 か つ ー 铤 荷 を も つ 。

さらに、のおよびがの塊が縮合ないし非総合のインドール塊(式〔の1〕~[のN〕)である場合、その3位には、2つの優狭基 H2, H5 が結合することが好ましい。 この場合、3位に結合する2つの優決基 R2, R3 としてはアルキル基またはアリール基であることが好ましい。 そして、これらのうちでは、炭素

他方、Lは、モノ、シ、トリまたはテトラカルボシアニン色楽を形成するための連結器を装わすが、特に式[LI]~[LW]のいずれかであることが好ましい。

式[し1]

$$CH = CH - CH - CH$$

原子数1または2、特に1の非置換アルキル 基であることが好ましい。

一方、のおよびりで安わされる環中の所定の位置、さらに他の性換甚 R。が結らしているというな世換甚としていまれる。 ななない アルキン 基、アルキシン がまれる であっている できる ときいい はい ない 2 以上であるときいい はなるものであってよい。

なお、これらのうちでは式〔のⅠ〕~〔のⅣ〕 の縮合ないし非縮合のインドール場を有する ものが好ましい。 これらは、強誕性、安定 性にすぐれ、きわめて高い反射率を示し、配 み出しのC/N比がきわめて高くなるからで ある。

とこに、Yは、水素原子または1個の基を 袋わす。 この場合、1価の基としては、メ テル基等の低級アルセル基、メトキシ基、等の 低級アルコキシ基、メチルフェニルアミノ基、イミシメチルフェニルアミノ モルホリノ基、イミシンとのシ酸埃エニルボニルピペラシンとのシ酸埃ニアルカルボニルピペラシンをなどのシ酸埃ニスカルボニルと、チャンを キシ基、メチルチオ基等のアルキルカルボニル キシ基、メチルチオとのアルキルチオメ シアノ基、ニトロ基、Br、CL等のハロゲン 原子などであることが好ましい。

なお、これら式[LI]~[LW]の中では、 トリカルボシアニン連結基、特に式[LI]、 [LII]が好ましい。

さらに、X-は陰イオンであり、その好ま

しい例としては、I⁻、Br⁻、CeO_e⁻、BF_e⁻、

挙げることができる。

なお、mは0または1であるが、mが0で あるときには、通常、ののR₁が一覧荷をも ち、分子内塩となる。

次に、本発明の光吸収色素の具体例を挙げるが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

色紫No	Φ,Ψ	R ₁ , R ₁	H 2 . H 3	R 4			
D 1	(14)	C H 3	CH ₃		(ruj	н	1
D 2	(ΦI)	С Н 3	СНз	_	(r 11)	н	C 1 O 4
D 3	(фІ)	C 2 H 5	C H 3		(LII)	- N < C 8 H 5	C 1 O 4
D 4	(Ф I)	(CH ₂) ₃ SO ₃ - (CH ₂) ₃ SO ₃ - Na ⁴	C H 3		(LI)	н	
D 5	(ΦII)	с н з	СНз		(r n)	н	C 1 O 4
D 6	(ФШ)	((CH2) 3 SO3 - Na -	C,H3		(r n)	н	
p 7	(季盟)	(C H ₂) 3 S O ₃ - (C H ₂) 3 S O ₃ - · H N + (C ₂ H ₅) 3	СНз		(·L m) – N	N - C O O C 2 H 5	
8 C	(ФШ)	C ₂ H ₅	СНз		(LII)	н	B F 4
р 9	(中田)	(сн2) 3 ососн3	СНз		(L m)	- N < C 8 H 5 C 8 H 5	C 1 O 4
D 10	(Ф III)	С Н 3	СНз		(LII)	н	C 1 O 4
D 11	. (ФП)	СНз	CH3		(LII)	н	I

特開昭59-124891(8)

D 12	(4 I)	C 17 H 35	CH ₃		(LI)	н	I
D 13	(Φ I)	C ₄ H ₉	C H 3	_	(LII)	H.	C 1 O 4
D 14	(ΦI)	с в н 16 ососн 5	CH ₃		(LII)	- N < C 8 H 2	C 1 O 4
D 15	(ΦI)	с ₇ н ₁₄ сн ₂ он	С Н 3		(r,n)	н	I
D 16	(TI (T)	с _в н ₁₇	C H 3		(LII)	н	C 1 O 4
D 17	(中田)	С7 Н 14 С О О Т С7 Н 14 С О О Н	СНз		(LII)	н	
D 18	(ФШ)	"	CH ₃		(LII)	- N N - C O O C 2 H 5	
D 19	(Ф II)	с ₇ н ₁₄ соос ₂ н ₅	С Н 3		(LII)	н .	B F 4
D 20	(P E)	С ₅ н ₁₁	СНз		(rm)	- N C B H 5	C 1 O 4
D 21	(Ф m)	C 18 H 37	C H 3		(r ₁₁)	Н	C 1 O 4
D 22	(ФШ)	С _в н ₁₇	СНз		(LII)	Н	ī
D 23	(4 I)	с ₁₇ н ₃₄ соосн ₃	CH3		(гп)	н	1

D 24	(4 I)	с в н 18 о с о с н 3	CH ₃	 (LM)	- и < Св Н в	I
D 25	(4 I)	C 8 H 17	C ₂ H ₅	 (LI)	Н	I
D 26	(ΦI)	с ₇ н ₁₅	C 2 H 5	 (LII)	Н	I
D 27	(4 II)	с ₁₇ н ₃₄ соосн ₃	C H 3	 (r n)	н	C 1 O 4
D 28	(4 II)	с в н 16 с н 2 ососн 3	СНз	 (rm)	- N _ N - C O O C 2 H 5	1
D 58 .	(T II)	C 17 H 35	СНз	 (LW)	- N _ N - C O O C 2 H 5	C 1 04
D 30	(4 II) .	с, н ₁₄ соосн ₃	C 2 H 5	 (LII)	н	C 1 O 4
D 31	(A II)	С, н ₁₄ сн ₂ он	C H 3	 (LI)	н	C 1 O 4
D 32	(@ m)	С7 Н14СН2 ОСОС2 Н5	СН3.	 (r n)	н	ī
D 33	(Ф II)	с ₁₇ н ₃₄ соос ₂ н ₅	СНз	 (LM)	$-N < C_6 H_5$	I
D 34	(中国)	С ₁₇ н ₃₅	CH ₃	 (LN)	н	. I
D 35	(ФШ)	C 7 H 15	C 2 H 5	 (LI)	н	I

D 36	(A M)	C 7 H 15	C H 3		(LII)	н	Ι
D 37	(Φ IV)	с ₇ н ₅	СНз		(LII)	н	C 1 O 4
D 38	(M D)	C 17 H 35	СНа		(L II)	н	C 1 O 4
D 38	(ФП)	с 17 н 34 с н 2 осос н 3	СНз		(гп)	н	I
D 40	(4 V)	С ₂ Н ₅	4 - C H 3		(LI)	. н	I
D 41	(o v)	сн ₃	4 - C H 3		(LII)	н	I
D 42	(Ф VI)	с ₂ н ₅		. ——	(L N)	H _.	C 1 O 4
D 43	(P VI)	C ₂ H ₅	5 - C 1		(rm)	N (C6 H5) 2	C 1 O 4
D 44	(Ф 🛛)	C ₂ H ₅	5 - 0 C H 3		(r n)	н	I
D 45	(Ф 🕅)	C ₂ H ₅	(5 - 0 C H 3		(LII)	н	ı
D 48	(Ф 🕅)	с 2 н 5			(L W.)		r
D 47	(Ф VI)	с ₂ н ₅			(L II)	Н	I

D 48	(((((((((((с ₂ н ₅			(LI)	н	C 1 O 4
D 49	(Ф VI)	C ₂ H ₅		. —	(LII)	CH ₃	1
D 50	(क VI)	С ₂ н ₅			(rv)	н	I
D 51	(क VI)	С ₂ н ₅			(LV)	н	1
D 52	(Φ V I)	С 2 Н 5			(LM)		I
D 53	(40 (11)	(сн ₂) ₃ ососн ₃	-		(LII)	N (C ₆ H ₅) ₂	C 1 O 4 .
D 54	(क्ष)	сн ₂ сн ₂ он	5 - C 1		(LII)	н	C 1 O 4
D 55	(4 VII)	C 2 H 5			(LII)	н .	C 1 O 4
D 58	(P K)	C 2 H 5			(LII)	н	I
D 57	(A X)	C 2 H 5			(LM)	и Соос 2 н 5	C 1 O 4
D 58	(Ф IX)	с ₂ н ₅			(Lm)	0 C H 3	· 1 .
D 59	(4 X)	с ₂ н ₅			(LII)	н	1

D 60	(IX 4)	сн ₂ сн ₂ он			(LI)	н	C 1 O 4
D 61	(TX (P)	C ₂ H ₅			(r n)	н	I
D 82	(中畑).	(сн ₂) ₃ ососн ₃			(LII)	N COOC2 H5	C 1 O 4
D 83	(4×201)	C ₂ H ₅			(r n).	н	1
D 84	(Ф XII)	си 2 си 2 си 2 го 3 и			(rm) '	N (C B H S) 2	C 1 O 4
D 65	(40 XE)	C ₂ H ₅			(rm)	N (C8 H5)2	I.
D 66	(4 x7)	C ₂ H ₅			(LI)	н	C 1 O 4
D 67	(Ф XV)	C ₂ H ₅			(LII)	н	C 1 O 4
D 68	(D VI)	C 8 H 17	4 - C H 3	 .	(r II)	н	1
D 69	(o vi)	C 18 H 37			(r 11)	н	C 1 O 4
D 70	(P VI)	C 8 H 17			(LII)	н	C 1 O 4
D 71	(4 M)	C 8 H 17	5 - C 1		(LII)	H.	C-1 O 4

D 72	(\$ \$1)	C 18 H 37	5 - C 1		(LII)	н	I
		10 0:			(111)	n	*
ກ້ 73	(क था)	C 8 H 17	(5 - 0 C H 3		(LI)	• . Н	I
D 74	(P VI)	C 8 H 17	5 - 0 C H 3	_	(LM)		I
D 75	(P W)	C 8 H 17	5 - C l		(LM)	- N (C ₆ H ₅) ₂	C 1 O 4
D 76	(of VI)	с ₁₈ н ₃₇	5 - C 1 ·		(LM)	- N (C ₆ H ₅) ₂	C 1 O 4
D 77	(Ф 🕅)	С ₈ н ₁₇		•	(r II)	- N C O O C 2 H 6	ī
D 78	(P VI)	С 8 Н 17			(LII)	н	1
D 79	(4 VI)	C 18 H 37	5 - C I		(LII)	н	C 1 O 4
D 80	(Φ¶)	C 18 H 37	5 - C 1		(LII)	н	c 1-C-s o 3
D 81	(4 VI)	С в н 17			(LV)	Н	I
D 82	(P V)	C 8 H 17			(LW)	н	1
D 83	(TV 4D)	С ₈ Н ₁₇			(LWI)		I

D 84	(P VII)	с ₈ н ₁₇	 _	(L m)	N (C ₆ H ₅) ₂	C 1 O 4
D 85	(A MI)	с ₁₈ н ₃₇	 . —	(r n)	н.	C 1 O 4
D 86	(P V II)	C 13 H 27	 	(L II)	н	C 1 O 4
D 87	(4 MI)	C 13 H 27	 	(L II)	н	1 .
D 88	[ΦW])	C_8 H 17	 	(LM)	N COOC2 H 6	C 1 O 4
D 89	(4 W)	C 8 H 17	 	(LI)	0 C H 3	I
D 90	(4 MI)	C 18 H 37	 	(LI)	н	I
D 91	(Ф MI)	C 8 H 17	 	(r II)	Н	C H 3-C-S O 3
D 82	(A AI)	C 18 H 37	 	(rm)	N (C 8 H 5) 2	C 1 O 4
D 83	(K 4)	C 8 H 17	 	(LII)	н	C 1 O 4
D 94	(TX 4)	C 8 H 17	 	(LII)	н	I
D 95	(TX Ф)	С ₈ Н ₁₇	 	(гш)	N COOC2 H5	C 1 O 4

D 96	(Ф XII)	C 13 H 27	5 - C 1		(ru)	н	İ
D 97	(ΦXI)	С ₈ Н ₁₇			(L m)	N (C ₆ H ₅) ₂	. C104
D 98	(PX X I)	C 18 H 37			(LM)	N (C 6 H 5) 2	1
D 99	(ΦX70)	C 8 H 17	**************************************		(LII)	н	C 1 O 4
D 100	(ΦXV)	С ₈ Н ₁₇			(L N)	н	C 1 O 4
D 101	(v V)	с ₈ н ₁₇			(L II)	н	C 1 O 4
D 102	. (Ф VE)	С ₈ Н ₁₇			(LII)	н	C 1 O 4
D 103	(ФХД)	C 8 H 17		`	(r n)	н	C 1 O 4

ɪマiii)ポリエステル

さらに、例えば無水フタル酸とグリセリンとの 紹合物であるグリブタル 樹脂を、脂肪酸、天然樹脂等でエステル化変性した変性グリブタル樹脂等も好適に使用される。

xix) ポリビニルアセタール系機能

ポリビニルアルコールを、アセタール化して得られるポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール系規脂はいずれも好適に使用さ

zzii) セルロース誘導体

有機酸エステル、エーテルないしこれらの 混合体。

zziii)ポリカーボネート

例えば、ポリジオキシジフェニルメタンカーボネート、ポリジオキシジフェニルエダンカーボネート、ジオキシジフェニルプロパンカーボネート等の各種ポリカーボネート。
***iv) 上記 i)~ ***iii)の 2 種以上のプレンド体、またはその他の熱可塑性樹脂とのプレンド体。

なお、自己酸化性または熱可塑性の樹脂の分子量等は種々のものであってよい。

このような自己酸化性化合物または熱可塑性 樹脂樹脂と、前記の色素とは、通常、重量比で 1 対 0 . 1 ~ 1 0 0 の広範な量比にて設層され

ns.

この場合、ポリビニルアセタール系 例 脳の アセタール 化度は任意のものとすることがで きる。

**) ポリウレタン樹脂

ウレタン結合をもつ無可塑性ポリウ レタン 樹脂。

特に、グリコール類と、ジイソシア ネート 類との縮合によって得られるポリウレタン樹 脂、就中アルキレングリコールとアルキレン ジィソシアネートとの縮合によって得られる ポリウレタン樹脂が好適である。

zzi) ポリエーテル

スチレンホルマリン樹脂、 環状 アセタールの 開環 丘合物、 ポリエチレンオキサイド および グリコール、 ポリプロピレンオキサイド および グリコール、 プロピレンオキサイド - エチレンオキサイド 女ど。

このような記録層には、クエンチャーが含有されることが好ましい。

クエンチャーとしては、独々のものを用いることができるが、特に、色紫が励起して一 直頂酸菜が生じたとき、一重項酸紫から電子 移動ないしエネルギー移動をうけて励起状態 となり、自ら基底状態にもどるとともに、一 重項酸紫を三重項状態に変換する一重項酸紫 クエンチャーであることが好ましい。

一重項酸素クエンチャーとしても、 値々の ものを用いることができるが、 特に、 再生劣 化が減少すること、 そして色素との相群性が 良好であることなどから、 登移金属キレート 化合物であることが好ましい。 この 場合、 中心金属としては、 Ni 、 Co 、 Cu 、 Mn 等が 好ましく、 特に、 下配の化合物が 好適 である。 1) アセチルアセトナートキレート系

- Q1 Ni(1) Tセチルアセトナート Q2 Cu(1) アセチルアセトナート
- Q3 Mn(皿) アセチルアセトナート

Q4 Co(1) アセチルアセトナート

ビスジチォーαージケトン系

$$\begin{array}{c} R^{(1)} \\ C - S \\ \parallel \\ C - S \end{array} \\ M \\ S - C \\ R^{(3)} \end{array}$$

ことに、R(1)~ R(1)は、 **健**換ないし非難挟 のアルキル番またはアリール基を現わし、 Mは2価の避移金属原子を装わす。

この場合、Mは一覧街をもち、4数Tン モニウムイオン等と塩を形成してもよい。

Q5 Ni(1) シチオペンジル

Q6 .Ni(I) ジチオピアセチル

また、上記構造のMiは一個荷をもつて、 アニオンと塩を形成してもよく、さらには Mの上下には、さらに他の配位子が結合し ていてもよい。

このもうなものとしては、下記のものが 市版されている。

Q10 PA-1001 (商品名 三井東圧ファイン

株式会社製)

Q11 PA-1002(同 上)

Q12 PA-1003(间 上)

Q13 PA-1005(间 上)

Q14 PA-1006(向:上)

- Q15 Co-ビス(ベンゼン-1,2-ジチオー ル)テトラ プチル アンモニウム塩
- Q16 Co-22(0-22) オール) テトラ (lープチル) アンモニ ウム塩
- Q17 Ni ビス (ペンセン-1, 2 ジチオー ル)テトラ プチル アンモニウム塩
- Q18 Ni ビス(0-キシレン-4,5-ジチ

Qa

Q 9 N+(C,H,),

3) ヒスフェニルジチオール来

$$(R^{(5)})_a \longrightarrow S \longrightarrow S \longrightarrow (R^{(6)})_b$$

ここに、R⁽⁵⁾およびR⁽⁶⁾は、メチル茲など -C-S S-C -N(CH₃)。のTルキル基、あるいはCLなどのハロゲー Ni S-C - S-C - V原子等を表わし、MはNi 等の 2 価の選 移金科原子を表わす。 さらに、aおよび bは、それぞれ、0または4以下の整数で

オール)テトラ プチル アンモニウム塩

- Q19 Ni- Lx (5- / pp x / 2 / 2) . 2 ージチォール)テトラ プチル アンモニ
- Q20 Ni-ビス(3.4.5.6-テトラメチルベン ゼンー1,2ジチォール)テトラ ブチ ル アンモニウム塩
- Q21 Ni ビス(3.4.5.6 テトラクロロベ ンゼンー1,2ジチオール)テトラ プ チル アンモニウム塩
- 4) ジチオカルパミン酸キレート系

$$(H^{(B)})_2N-C \frac{S}{S}N \frac{S}{S}C-N(R^{(7)})_2$$

ここに、H^DおよびH^Bはアルキル基を嵌 わす。 また、Mは2個の避移金銭原子を 扱わす。

Q22 Niービス(ジブチル ジチオカルパミン 酸)[アンチゲン NBC (住友化学 社製)

5) ビスフエニルチオール呆

Q 2 3 Ni - ビス(オクチルフエニル) サルフア

6) チオカテコールキレート来

$$M = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{s} M =$$

ここに、Mは2価の避移金属原子を設わす。 また、Mは一覧荷をもち、アニオンと塩を形成していてもよく、ベンゼン頃は
健決率を有していてもよい。

Q24 Niーピス(チオカテコール)テトラ ブ チル アンモニウム塩

7) サリチルアルデヒドオキシム菜

$$\begin{array}{c|c}
 & R^{00} \\
 & N \\$$

ル】フェノール

- Q34 Cu(!) [N-フエニルホルムイミドイ ル]フエノール
- Q35 Ni(I) サリチルアル たヒドフエニルヒド ラゾン
- Q36 Ni(1) サリチルアルデヒドオキシム
- 8) チォピスフエノレートキレート系

ここに、Mは前記と问じであり、 R^{OI} および R^{OO} は、アルキル基を扱わす。 また M は一電荷をもち、アニオンと塩を形成していてもよい。

Q37 Ni(I) n - プチルアミノ[2,2'-チ オピス(4 - tert - オクチル) - フエノ レート][Cyasorb - UV-1084(ア

- Q 2 5 Ni(A) 0 N 1 y プロビルホルムイミ ドイル) フエノール
- Q26 Ni(I) 0-(N-ドデシルホルムイミド イル)フエノール
- Q27 Co(I) 0 -- (N-ドデシルホルムイミド イル) フエノール
- Q28 Cu(1) 0 (N-ドデシルホルムイミド イル) フエノール
- Q29 Ni(I) 2.2'-[xfvvvx(=ト リロメチリジン)]-ジフエノール
- Q30 Co(I) 2 . 2' ~ [エチレンピス(ニト リロメチリジン)] — ジフエノール
- Q31 Ni(I) 2 . 2 ′ (1.8 ナフチレンビス(ニトリロメチリジン)] ジフエノ
- Q32 Ni(I) [N-フエニルホルムイミドイ ル]フエノール
- Q33 Co(1) [N-7x=ルホルムイミドイ

メリカン シアナミドCo.,Ltd.)]

- Q38 Co(I) n-7fr7\left(2.2'-f)

 **\forall x \left(4 \test \pi \rho \frac{\pi}{\pi} \rho) \pi \pi \right)
- Q39 Ni(I) 2, 2'ーチォビス(4-tert ーオクチル)フェノレート
- 9) 近ホスホン酸キレート系

$$(R^{03})_c$$
 $CH_2 - P O M O P - CH_3 (R^{04})_d$

ここに、Mは前記と同じであり、R^{QQ}お よびR^{QQ}は、アルキル基、水酸基等の遊廃基 を染わす。

Q40

$$\begin{bmatrix}
t C_4 H_9 & CH_2 - P & O \\
OH & OH
\end{bmatrix}$$

$$t - C_4 H_9$$

この他、他のクエンチャーとしては、下 記のようなものがある。

10) ベンソエート系

Q51 既存化学物質3-3040[チヌピンー 120(チハガイギー社製)]

11) ヒンダードアミン系

Q 5 2 既存化学物質 5-3 7 3 2 [SANOL LS -7 7 0 (三共製業社製)]

このようなクエンチャーは、公知の方法 に従い合成される。

そして、クエンチャーは、前記色紫1モルあたり、一般に 0.0 5~12モル、特に 0.1~1.2モル程度含有される。 本発明によればクエンチャー含有量を、通常の場合より少なくすることができる。

ところで、このようなクエンチャーは、用いる色素の吸収を大放長よりも、その吸収を大波長が50 nm以上長波長であることが好ましい。

クエンチャーの吸収低大波段が、色米の吸

収徳大被長よりも 50 nm 長被長であるときには、室内光等の下での一重項酸素クエンチャーの励起はほとんど無視でき、クエンチング効果の減少による色素の酸化劣化が減少し、環境光下での保存性が格段と向上する。

なお、装置を小型化するためには、存き込みおよび試み出しの光源として、好ましくは750、780、830 nm の 半導体レーザーあるいは633 nm の He - Ne レーザー等を用いることが好ましいので、一貫頂は※クエンチャーの吸収値大波長は680 nm 以上、特に680~1500、より一層好ましくは800~1500 nm にあることが好ましい。

さらに、脱み出し光の波長における用いる 色素(2種以上用いるときにはその実効値) および一重項酸素クエンチャーの吸収係数を それぞれ、 $\epsilon_{\rm D}$ および $\epsilon_{\rm Q}$ としたとき $\epsilon_{\rm D}$ / $\epsilon_{\rm Q}$ は 3 以上であることが好ましい。

なお、色紫を2 極以上併用して用いるとき には、色紫の吸収極大波長と en とは、 礎 庭

に広じた相加平均実効値である。

とのような値となることにより、 統み出し 光の照射時のクエンチャーの励起がきわめて 小さくなり、一重項酸素による再生劣化はき わめて小さくなる。

このような吸収特性をもつクエンチャーは 用いる光源および色丝に応じ、適宜選択して 使用される。

なお、半導体レーザーを用いるときにおいて、このようなより好ましい特性をもつクエンチャーとしては、上配のうち、Q7、Q8、Q9、Q10、Q11、Q12、Q13、Q14、Q18、Q19、Q20、Q21、Q22、Q37、Q40、Q51、Q52等がある。

このような記録暦を設暦するには、一般に常法に従い鑑設すればよく、その厚さは、一般に、0.03~2μmとされる。 あるいは、色素とクエンチャーのみで記録暦を形成するときには、悲殺、スパッタリング等によってもよい。

なお、このような記録階には、この他、他のポリマーないしオリゴマー、各種可辺和、界面活性剤、帯電助止剤、紫外線吸収剤、町視光吸収剤、滑剤、雑燃剤、安定剤、分散剂等が含有されていてもよい。

なお、 塗和に用いる溶媒としては、 例えばメチルエチルケトン、 メチルイソブチルケトン、 かりつへキサノン等のケトン系、 酢酸ブチル、 酢酸エチル、 カルビトールアセテート 、 ブチルカルビトールアセテート 等のエステル系、 メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル系、 ないしトルエン、 キシレン等の労香族 系、 ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系などを用いればよい。

特別昭 59-124891 (20)

加えて、 站体材質の P M M A はポリメチルメタクリレート、 P C はポリカーボネート、 N Y はナイロン 6、 P V d はポリ塩化ビニリテンである。

そして、汲しには、R/Dと、Q/Dの重型 比と、名基板の酸素通過量とが併記される。

このようにして得た光記録部分を用い、これをポリ塩化ビニリデン製の1.2mm厚の被型部材を介して密着して、サンブルNo.1~8、10~19を得た。

また、光記録部分の一対をアルミニウム製の 連結部材を介して、一体化し、空際長 0.5 mmにて、配録暦間の空際を 7.6 0 mmHg、 酸素分圧 5.0 mmHgにてAr 置換してサンプルNo.9を得た。

このようにして作成した各サンプルにつき、これを1800rpmで回転させながら、基体装値側からAIGaAs-GaAs半導体レーザー記録光(830nm)を1μmφに築光し

(集光部出力 10 mW)、パルス巾 100 nsec、所定周波数で、パルス列状に照射して、書き込みを行った。

この後、1 m W の半導体レーザー (830 n n m) 読み出し光を、1 μ sec 市、3 K H z のパルスとして基体災面側から照射して、ディスク 変面におけるピークーピーク間の当初の C / N 比を測定した。

次いで、 魯き込みの後の媒体に、 赤外線ランプを 2 4 時間照射し、 照射後、 さらに、 上記読み出し光を 5 分間照射して、 C / N 比を測定した。

これらの結果を表しに示す。

変 1

No. No. No. 1 D10 — NC 0.6 0 PMMA 2 2 " " " " PC 3 " " " " PVd 5 " Q14 " " 0.2 PMMA		C/N比	赤外線および 読み出し光 照射核の
No. No. No. 1 D10 — NC O.6 O PMMA 2 " " PC 3 " " " NY6 4 " " " PVd 5 " Q14 " " O.2 PMMA			赤外線お出なび ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・
2 " " " " PC 3 " " " " NY 6 4 " " " " PV d 5 " Q14 " " 0.2 PMMA	ec - callg)	(qB)	cプNE(dB)
3 " " " " NY 6 4 " " " PV d 5 " Q14 " " 0.2 PMMA	8 × 1 0 ⁻⁸	5 1	2 7
4 " PVd	1 × 1 0 -10	50.	2 9
4 " " " PVd 5 " " 0.2 PMMA 5	4 × 1 0 -12	5 2	5 0
5 " Q14 " " 0.2 PMMA	5 × 1 0 ⁻¹³	5 3	5 2
	8 × 1 0 ⁻⁸	5 1	4 2
	4 × 1 0 -12	5 2	5 2
7 " " " 0.4 PMMA	8 × 1 0 ⁻⁸	5 1	5 1
	4 × 1 0 -12	5 2	5 2
	4 × 1 0 -12	5 2	5 2

10	D 1 6			0.	0	P M M A	8 × 1 0 -8	5 1	. 2 5
11	"			0	0	ич 6	4 × 1 0 ⁻¹²	.5 1	5 1
12	D 2 1		ΝΥ	0.6	0	PMMA	8 × 1 0 -8	5 1	2 5
13	"		,,	"	"	N Y 6	4 × 1 0 ⁻¹²	5 1	5 0
14	,,	Q 1 4	"	,,	0.2	PMMA	8 × 1 0 -8	5 1	4 0
15	,,	,,	"		. ,	мүб	4 × 1 0 -12	5 1	5 1
	"	"	"	"	0.4	PMMA	8 × 1 0 ⁻⁸	5 1	5 1
16	"	. "	"	"	"	NY 6	4 × 1 0 ⁻¹²	5 1	5 1
17	" D 7 0	Q 1 0	CI	0.6	0.2	PVd	5 × 1 0 -13	5 1	5 1
18		Q 1 0	P S	0.6	0.2	P V d	5 × 1 0 -13	5 1	5 1
18	D 7 0	æ 1 0							

波1に示される箱火から、本発明の効果があ きらかである。

尖験例2.

実験例1のサンプルNo . 13,15,17~ 19を用い、実験例1と同様に書き込みを行っ たのち、赤外線ヒーターを用い、媒体を150 ℃、15秒間加熱して消去を行ったところ、各 姓体とも、くりかえし復数回の消去、何当き込 みが良好にできることが確認された。

> 東京電気化学工業株式会社 出願人 代理人

手統補正醫 (晚)

、2月28日 . 昭和58年

特許庁長官

1.事件の表示 昭和57年特許顯第232197号

2. 発明の名称 光記錄媒体

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 (306) 東京電気化学工業株式会社

衆 野 福 次 邱 代表者

〒171 4.代 理 人

東京都豊島区西池袋五丁目17番11号 住

電話 988-1680 矢部ビル1階

· 石井特許事務所 (8286) 弁理士

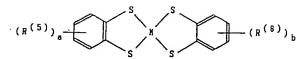
5. 福正の対象 明細貫

氐

6. 補正の内容

別紙のとおり。ただし、明細書の浄書(内容に変更なし)。

3) ビスフェニルジチオール系



ここに、R⁽⁵⁾ およびR⁽⁶⁾ は、メチル基などのアルキル基、あるいはC Q などのハロゲン原子等を衷わし、M は、N i 、C o 。C u 、P d 、P t 等の題移金属原子を表わす。 さらに、a および b は、それぞれ、O または 4 以下の整数である。

また、上記構造のMは一電荷をもって、カチオンと塩を形成してもよく、さらにはMの上下には、さらに他の配位子が結合していてもよい。

このようなものとしては、下記のものがある。

Q 1 0 P A - 1 0 0 1 (商品名 三井東圧

ウム

- Q 1 9 N i ビス (5 クロロベンゼンー 1 . 2 - ジチオール) テトラブチルア ンモニウム
- Q 2 0 N i ビス (3 , 4 , 5 , 6 テ トラメチルベンゼン - 1 , 2 ジチォー ル)テトラブチルアンモニウム
- Q 2 1 N i ビス (3 , 4 , 5 , 6 テ トラクロロベンゼン - 1 , 2 ジチォー ル) テトラブチルアンモニウム

4) ジチオカルバミン酸キレート派

$$(R^{(8)})_2 N - C_5 N_5 C - N_5 (R^{(7)})_2$$

ここに、R⁽⁷⁾ およびR⁽⁸⁾ はアルキル茲 を表わす。 また、MはNi,Co.Cu. Pd.Pt 守の題移企屁原子を扱わす。 ファイン株式会社製)

Q 1 1 P A - 1 0 0 2 (阿 上 N i - ビ ス (トルエンジチオール) テトラ (し - ブチル) アンモニウム)

Q 1 2 P A - 1 0 0 3 (同 上)

Q 1 3 P A - 1 0 0 5 (何 上 N i - ビ · ス (ジクロロベンゼン) テトラ (t - ブチル) アンモニウム)

Q 1 4 P A - 1 0 0 6 (同 上 N i ~ ビ ス (トリクロロベンゼンジチオール) テトラ (L - ブチル) アンモニウム)

Q 1 5 C 0 - E X (ベンゼン - 1 , 2 - ジ チォール) テトラブチルアンモニウム

Q 1 6 C o - ビス (o - キシレン - 4 . 5 - ジチオール) テトラ (t - ブチル) アンモニウム

Q 1 7 N i - ピス (ベンゼン- 1 , 2 - ジチオール) テトラブチルアンモニウム

Q 1 8 N i.-ビス (o - キシレン - 4 , 5 - ジチオール) テトラブチルアンモニ

Q 2 2 Ni - ビス (ジブチル ジチオカル バミン酸) (アンチゲン NBC (住 友化学社製))

5) ビスフェニルチオール系Q 2 3 Niービス (オクチルフェニル) サ

6) チオカテコールキレート系

ここに、Mは、Ni、Co,Cu,Pd.
Pt等の遊移金属原子を表わす。 また、Mは一電荷をもち、カチオンと塩を形成していてもよく、ベンゼン環は質換弦を有していてもよい。

Q 2 4 Ni - ビス (チォカテコール) テト ラブチルアンモニウム塩 7) サリチルアルデヒドオキシム系

$$C = N \qquad O \qquad N = C$$

ここに、 R ⁽³⁾ および R ⁽¹⁰⁾は、 アルキル **迄を表わし、 M は、 N i . C o . C u .**

Pd、Pl等の避移金屈原子を衷わす。

Q 2 5 N i (II) 0 - (N - 1 y プロピル ホルム 1 ミドイル) フェノール

Q 2 6 N; (II) o - (N - ドデシルホル ムイミドイル) フェノール

Q 2 7 C o (II) o - (N - ドデシルホル ムイミドイル) フェノール

· Q 2 8 C u (II) o - (N - ドテシルホル ムイミドイル) フェノール

8) チオビスフェノレートキレート系

ここに、Mは前記と同じであり、R⁽¹¹⁾お よびR⁽¹²⁾は、アルキル茲を表わす。 また Mは一電荷をもち、カチオンと塩とを形成し ていてもよい。

Q37 Ni(II) n - ブチルアミノ(2. 2 - チォビス(4 - tert - オクチル) - フェノレート)(Cyasorb - UV-1084 (アメリカン・シアナミド Co...Ltd.))

Q38 Co(11) n-ブチルアミノ〔2,

Q 2 9 N i (II) 2 2 ' - (エチレンピ ス (ニトリロメチリジン)) - ジフェ ノール

Q30 Co(II) 2, 2'-(xfvvë ス(ニトリロメチリジン)] -ジフェ ノール

Q31 Ni(II) 2,2'-(1,8-ナフチレンビス (ニトリロメチリジ ン)) - ジフェノール

Q32 Ni(II) - (N-フェニルホルム イミドイル) フェノール

Q33 Co(II) - (N-フェニルホルム イミドイル) フェノール

Q 3 4 C u (H) - (N - フェニルホルム イミドイル) フェノール

Q35 Ni (II) サリチルアルデヒドフェ ニルヒドラゾン

Q36 Ni(II) サリチルアルデヒドオキ ジム

> 2 ' - チ オ ピ ス (4 - tert - オ ク チ ル) - フェ ノ レ ー ト)

Q39 Ni(II) - 2,2 ' - チオピス (4 - tert - オクチル) - フェノレート

9) 亜ホスホン酸キレート系

この他、他のクエンチャーとしては、下記の

ようなものがある。

- 10) ベングェート系
 - Q 4 1 既存化学物質 3 3 0 4 0 (チョビ ン-1 2 0 (チバガイギー社製)]
- 11) ヒングードアミン系
 - Q 4 2 既存化学物質 5 3 7 3 2 (SANOL LS 7 7 0 (三共製薬社製));

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.